

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication Number: 1999-0034421

(24) Publication date: 15.05.1999

(21) Application number: 1019970056026

(73) Proprietor:

(22) Application date: 29.10.1997

(72) Inventor:

• JUNG, WON IL

(51) Int. Cl: C03C 3/04

(54) METHOD FOR PREPARING SILICA GLASS WITH SOL-GEL PROCESS

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for preparing silica glass with sol-gel process by using unharmed binder to humans instead of polyethylene oxazoline is provided.

CONSTITUTION: The method for preparing silica glass with sol-gel process comprises the steps of blending fumed silica, deionized water, dispersing agent, and plasticizer; adding 0.05 to 1wt.% of methylcellulose acting as binder to form sol; gelling it by defoaming after adding gelling agent; drying gelled resultant, followed by heat-treating for removing organics; eliminating hydroxyl group under the chlorine gas atmosphere; eliminating chlorine gas under the oxygen atmosphere; sintering it. In the method, the dispersing agent is selected from tetramethylammonium hydroxides and tetraethylammonium hydroxides, the plasticizer is selected from glycerine, ethylene glycol, and 2-methylpropane 1,2,3-triol, the gelling agent is aliphatic ester such as formic acid, lactic acid, glycolic acid.

COPYRIGHT 2001 KIPO

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁸ C03C 3/04	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특1999-0034421 1999년05월15일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (71) 출원인	10-1997-0056026 1997년10월29일 삼성전자 주식회사 윤종용	
(72) 발명자	경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416 정원일	
(74) 대리인	대구광역시 서구 내당3동 924-4 권석훈, 이영필, 이상용	

심사청구 : 있음

(54) 실리카 글래스 조성물

요약

본 발명은 실리카 및 결합제를 포함하는 실리카 글래스 조성물을 개시하고 있는데, 상기 결합제가 메틸셀룰로오스인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 결합제는 종래의 폴리메틸옥사졸린에 비하여 가격이 저렴하고 인체에 유해하지 않다는 장점을 가지고 있다. 또한, 이러한 결합제를 이용하면, 글의 정도를 낮추어 탈포효율이 증가되고 용액의 고체 함량을 높일 수 있다. 그리고 습윤 겔의 강도가 강해져서 후속공정에서 취급이 용이해진다. 본 발명의 실리카 글래스 조성물은 광섬유용 튜브 제조시 사용가능하며, 반도체용 실리카 글래스, 광학용 렌즈 등의 제조시에도 사용할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 실리카 글래스 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 실리카 글래스를 졸(sol)-겔(gel) 공정으로 제조하는 데 이용되는 조성물에 관한 것이다.

실리카 글래스는 일반적으로 투명하고 화학적으로 불활성이면서 열적 안정성, 강도 등의 특성이 우수하고, 열팽창률이 낮은 편이다. 이러한 우수한 특성으로 인하여 실리카 글래스는 광섬유, 광학용 렌즈 등과 같은 광학소자 등에 유용하게 사용되고 있다.

광섬유는 기본적으로 내부의 코어(core)와 코어에서 빛의 전반사가 이루어지도록 굴절율을 달리한 클래딩(cladding)으로 구성된다. 빛의 전반사와 관련하여 클래딩의 굴절율은 코어의 굴절율에 비하여 약 1% 정도 낮다.

광섬유를 제조하기 위해서는, 먼저 코어 로드(core rod)와 이를 에워싸고 있는 오버클래딩 튜브로 구성된 광섬유로 된 광섬유 모재(optical fiber preform)를 제조한다. 그리고 나서 이 전구체를 열처리한 다음, 연신하여 광섬유를 제조하게 된다.

졸(sol)-겔(gel) 공정을 이용하여 실리카 글래스로 된 오버클래딩 튜브를 제조하는 방법을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 실리카 입자를 물 및 분산제와 혼합한다. 이어서 상기 혼합물에 분산제, 결합제 및 가소제를 첨가하고 충분히 혼합하여 졸(sol)을 형성한다.

상기 실리카 입자로는 발연 실리카(fumed silica)를 사용한다. 발연 실리카는 통상적으로 규소화합물(주로, SiCl₄)을 열분해함으로써 제조되는 열분해 실리카(pyrogenic silica)이다.

형성된 졸을 소정시간동안 방치하여 숙성시킨다. 숙성된 졸로부터 기포를 제거한 다음, 겔화제(gelling agent)를 부가하고 나서 즉시 몰드(mold)에 붓는다.

겔화가 완결되면, 몰드로부터 겔(gel)을 분리해낸 다음, 건조시킨다.

그 후, 건조된 겔을 1차 열처리하여 겔내의 유기물을 제거한다. 이어서, 유기물이 제거된 겔에 대해 수산기제거(dehydroxylation)반응과 소결반응을 실시하여 실리카 글래스로 된 오버클래딩 튜브를 완성한다.

상술한 제조공정중, 결합제로는 폴리메틸옥사졸린(polyethylloxazoline)을 주로 사용하고 있다. 그런데,

이 화합물은 인체에 유해할 뿐만 아니라 고가이기 때문에 이를 대체할 수 있는 물질에 대한 필요성이 높
아지고 있다. 또한 폴리메틸옥사폴린을 사용하여 제조된 습윤겔은 그 강도가 충분히 없어서 후속공정
에서 취급이 어렵다는 문제점도 있다.

실리카 글래스 조성물의 결합제는 다음과 같은 조건을 만족해야만 한다.

첫째, 졸 분산매(dispersion medium)에 잘 용해되어야 한다.

둘째, 소량으로도 입자와 입자 사이에 균일하게 분산될 수 있는 분자량을 갖는 물질이어야 한다. 과정을
사용하는 경우에는 조성물내에 기공이 지나치게 발생하여 바람직하지 못하기 때문이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 결합제로서의 조건을 만족하면서도 종래의 메틸옥사폴린과
는 달리 인체에 유해하지 않고 저렴하며, 습윤겔의 강도를 향상시킬 수 있는 결합제를 포함하고 있는 실
리카 글래스 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 실리카 및 결합제를 포함하는 실리카 글래스 조성물에 있어
서,

상기 결합제가 메틸셀룰로오스를 특정으로 하는 실리카 글래스 조성물을 제공한다.

본 발명의 실리카 글래스 조성물은 실리카와 결합제를 함유하고 있으며, 상기 결합제로서 메틸셀룰로오
스를 사용한 데 그 특징이 있다.

상기 결합제의 함량은 실리카의 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 1중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람
직하기로는 0.1 내지 0.6중량%이다. 여기에서 결합제의 함량이 0.05중량%를 초과하면 투명성이 불량한
실리카 글래스가 얻어지고, 결합제의 함량이 1중량% 미만이면 건조후 실리카 글래스에 균열이 생기기 쉽
기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 실리카 글래스 조성물은 통상적인 실리카 글래스 조성물과 마찬가지로 분산제, 결합제, 용매
등을 포함하고 있다. 여기에서 상기 분산제, 결합제 및 용매로는 실리카 글래스 제조시 통상적으로 사용
되는 물질이 아닌 특별히 제한되지는 않는다. 그리고 각 물질들의 함량도 통상적인 수준이다.

실리카 글래스용 분산제로는 4급 양모늄 하이드록사이드인 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메
틸암모늄 하이드록사이드를 사용한다. 이러한 물질은 실리카가 조성물내에서 균일하게 분산되는 것을 도
울 뿐만 아니라 실리카가 분산된 졸을 정전기적으로 안정화시키는 역할을 한다.

가소제로는 다가알콜(polyhydric alcohol)을 사용한다. 구체적인 예로는 글리세린, 에틸렌글리콜, 2-메
틸프로판-1,2,3-트리에올 등이 있다.

결합제는 포름산(formic acid), 락트산(lactic acid) 및 글리콜산(glycolic acid)으로 이루어진 군으로
부터 선택된 산의 수용성 지방족 에스테르이다.

본 발명에서는 결합제로서 락트산 에틸(ethyl lactate)을 사용함으로써 졸이 겔화되는 시간을 조절하는
것이 용이하며 물당직전의 탈포공정이 가능해짐으로써 건조후, 균열발생률을 낮출 수 있으며, 전체 수축
률을 감소시킬 수 있다. 그 결과, 소결후, 기공이 거의 없는 고밀도의 실리카 글래스 튜브를 제조할 수
있다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예에만 한정되는 것은 아
니다.

<실시예>

발명 실리카[독일 데구사(degussa)] 100g와 탈이온수(발명 실리카:탈이온수의 혼합중량비는 46:54임)에,
테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액 (25중량% in water) 10.4cc를 부가한 다음,
블렌더(blender)를 사용하여 상기 혼합물을 균일하게 혼합하였다.

상기 혼합물에 글리세린 1.3g과 메틸셀룰로오스 3.1g을 부가한 다음, 이를 호모지나이저(homogenizer)에
서 8000rpm으로 3분동안 혼합하여 졸을 제조하였다.

그 후, 상기 졸을 6~10℃로 유지된 냉소에서 20시간동안 숙성하였다.

이렇게 제조된 졸에 락트산 에틸 1.35cc를 부가한 다음, 균일하게 혼합하였다. 그리고 나서 이 졸내에
존재하는 기포를 제거하였다. 이렇게 기포가 제거된 혼합물을 튜브형 몰드(mold)에 부었다.

겔화가 완결되면, 습윤 겔을 몰드로부터 분리하여 항온항습(30℃, 85% RH) 조건에서 수일동안 건조시킨
다음, 나머지 수분 제거를 위하여 120℃에서 5시간동안 건조하였다.

건조가 끝난 후, 얻어진 겔을 열처리하여 유기물을 제거한 다음, 800℃에서 염소(Cl₂) 가스를 이용하
여 겔로부터 수산기를 제거하였다. 이어서 산소(O₂) 가스를 이용하여 잔존하는 염소 가스를 제거하였다.

상기 결과물을 약 1300℃에서 소결함으로써 실리카 글래스 튜브를 완성하였다.

<비교예>

결합제로서 메틸셀룰로오스 대신 폴리메틸옥사폴린을 사용한 것을 제외하고는, 실시예와 동일한 방법에

따라 실시하였다.

상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 습윤결의 강도를 측정비교하였다.

그 결과, 실시예의 경우는 비교예의 경우에 비하여 습윤결의 강도가 강해져서 취급이 용이해짐을 알 수 있었다. 또한 실시예의 경우는 비교예의 경우에 비하여 흠의 정도를 낮추어 탈포 효율이 증가되고 줄내의 고체 함량을 높일 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 결합제는 종래의 폴리메탈옥사졸린에 비하여 가격이 저렴하고 인체에 유해하지 않다는 장점을 가지고 있다. 또한, 이러한 결합제를 이용하면, 흠의 정도를 낮추어 탈포효율이 증가되고 줄내의 고체 함량을 높일 수 있다. 그리고 습윤 결의 강도가 강해져서 후속공정에서 취급이 용이해진다.

본 발명의 실리카 글래스 조성물은 광성유용 튜브 제조시 사용가능하며, 반도체용 실리카 글래스, 광학용 렌즈 등의 제조시에도 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

실리카 및 결합제를 포함하는 실리카 글래스 조성물에 있어서,

상기 결합제가 메틸셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 실리카 글래스 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결합제의 함량은 실리카 글래스의 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 1중량%인 것을 특징으로 하는 실리카 글래스 조성물.